

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10003920
PUBLICATION DATE : 06-01-98

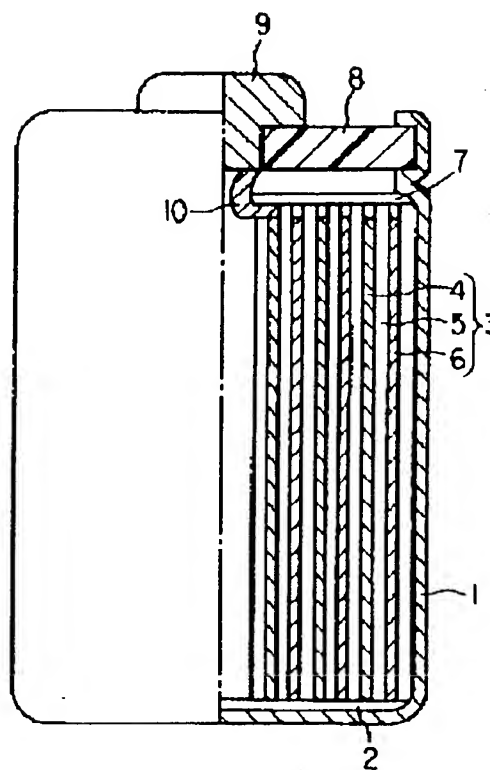
APPLICATION DATE : 17-06-96
APPLICATION NUMBER : 08155489

APPLICANT : TOSHIBA CORP;

INVENTOR : OSAKI TAKAHISA;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 10/40

TITLE : LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND
MANUFACTURE OF THE SAME



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery, wherein both of the discharge capacity and the cycle life can be improved, and a manufacturing method for the lithium secondary battery.

SOLUTION: This battery is equipped with a positive electrode 4, a negative electrode 6 containing active material for storing and releasing lithium ions, and a nonaqueous electrolyte, where the active material of the negative electrode 6 contains fine particles wherein a carbonaceous layer is formed on the surface. The fine particles are composed of at least one element M selected from among Mg, Al, Si, Ca, Sn, and Pb, their mean particle diameter is 1-500nm, and the atomic ratio of the fine particles in the active material is 15% or more.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-3920

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平8-155489

(22) 出願日

平成8年(1996) 6月17日

(71) 出願人

000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者

佐藤 麻子

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72) 発明者

高見 則雄

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72) 発明者

大崎 隆久

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(74) 代理人

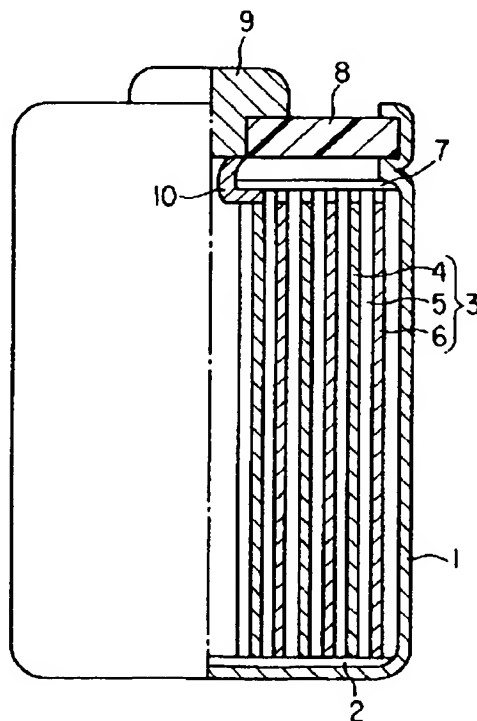
弁理士 鈴江 武彦 (外 6 名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 放電容量およびサイクル寿命の双方が向上されたリチウム二次電池及びその製造方法を提供するものである。

【解決手段】 正極4と、リチウムイオンを吸蔵放出する活物質を含む負極6と、非水電解液とを具備し、前記負極6の活物質は炭素質物層が表面に形成された微粒子を含み、前記微粒子はMg、Al、Si、Ca、SnおよびPbから選ばれる少なくとも一種の元素Mからなり、共に平均粒径が1nm～500nmで、かつ前記活物質中の前記微粒子の原子比率は15%以上であることを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する活物質を含む負極と、非水電解液とを具備し、前記負極の活物質は炭素質物層が表面に形成された微粒子を含み、前記微粒子はMg、Al、Si、Ca、SnおよびPbから選ばれる少なくとも一種の元素Mからなると共に平均粒径が1nm～500nmで、かつ前記活物質中の前記微粒子の原子比率は15%以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記炭素質物層形成微粒子は、二次粒子を形成していることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記炭素質物層を構成する黒鉛結晶子の六角網面層と前記微粒子表面の接線とのなす角の平均は、 20° ～ 90° であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 正極と、負極と、非水電解液とを具備するリチウム二次電池の製造方法であって、前記負極は、原料炭素質物または炭素前駆体と、前記原料炭素質物または前記炭素前駆体に対する重量比が15%以上の微粒子を 500°C ～ 2800°C に加熱する工程を具備する方法により作製され、

前記微粒子はMg、Al、Si、Ca、SnおよびPbから選ばれる少なくとも一種の元素Mからなると共に平均粒径が1nm～500nmであることを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池及びその製造方法に関し、特に炭素質物を含む負極を改良したリチウム二次電池及びその製造方法に係わる。

【0002】

【従来の技術】近年、負極活物質としてリチウムを用いた非水電解質電池は高エネルギー密度電池として注目されており、正極活物質に二酸化マンガン(MnO_2)、フッ化炭素 $[(\text{CF}_3)_n]$ 、塩化チオニル(SOCl_2)等を用いた一次電池は、既に電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。

【0003】さらに、近年、VTR、通信機器などの各種の電子機器の小型、軽量化に伴いそれらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、リチウムを負極活物質とするリチウム二次電池の研究が活発に行われている。

【0004】リチウム二次電池は、負極にリチウムを用い、電解液として炭酸プロピレン(PC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン(THF)等の非水溶媒中に LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 等のリチウム塩を溶解した非水電解液やリチウムイオン伝導性固体電解質を用い、また正極活物質としては主に TiS_2 、

MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 等のリチウムとの間でトポケミカル反応する化合物を用いることが研究されている。

【0005】しかしながら、上述したリチウム二次電池は実用化されていない。この主な理由は、充放電効率が低く、しかも充放電が可能な回数(サイクル寿命)が短いためである。この原因は、負極のリチウムと非水電解液との反応によるリチウムの劣化によるところが大きいと考えられている。すなわち、放電時にリチウムイオンとして非水電解液中に溶解したリチウムは、充電時に析出する際に溶媒と反応し、その表面が一部不活性化される。このため、充放電を繰り返していくとデンドライド状(樹枝状)や小球状にリチウムが析出し、さらにはリチウムが集電体より脱離するなどの現象が生じる。

【0006】このようなことから、リチウム二次電池に組み込まれる負極としてリチウムを吸蔵・放出する炭素質物、例えば黒鉛、コークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解気相炭素などを用いることによって、リチウムと非水電解液との反応、さらにはデンドライド析出による負極特性の劣化を改善することが提案され、現在実用されている。しかしながら、このリチウム二次電池は、放電容量が低いという問題点がある。

【0007】一方、リチウム二次電池の高容量化を図る観点から、組成式が Li_xA (AはAlなどの金属からなる)で表されるリチウム合金を負極として用いることが検討されている。この負極は単位体積当りのリチウムイオンの吸蔵放出量が多く、高容量であるものの、リチウムイオンが吸蔵放出される際に膨脹収縮するために充放電サイクルの進行に伴って微粉化が進行する。このため、前記負極を備えたリチウム二次電池は、前記炭素質物を含む負極を備えた二次電池と比較して放電容量は高いが、充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。

【0008】また、J. Electrochem. Soc., 142, 326(1995)には、熱分解気相炭素にSiを気相蒸着によって導入したものをリチウム二次電池の負極に用いることにより黒鉛に対する理論容量である 372mAh/g 以上の容量が得られることが開示されている。

【0009】しかしながら、前記Siが導入された熱分解気相炭素は、気相蒸着によって作製されるため、含有Si量の調整及び大量合成が困難である。また、熱分解気相炭素に導入できるSi量に限りがあり、重量比でせいぜい10%であるため、放電容量の向上を図ることは困難である。更に、Siが導入される熱分解気相炭素が難黒鉛性のものに限られるという問題点がある。

【0010】また、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物の粉末とアルミニウム粒子との混合物を負極に用いることが提案されているが、前記負極は充放電サイクルの進行に伴うアルミニウム粒子の微粉化を抑制できないため、充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、放電容量およびサイクル寿命の両方が向上されたリチウム二次電池及びその製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるリチウム二次電池は、正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する活物質を含む負極と、非水電解液とを具備し、前記負極の活物質は炭素質物層が表面に形成された微粒子を含み、前記微粒子はMg、Al、Si、Ca、SnおよびPbから選ばれる少なくとも一種の元素Mからなると共に平均粒径が1nm～500nmで、かつ前記活物質中の前記微粒子の原子比率は15%以上であることを特徴とするリチウム二次電池である。

【0013】本発明に係わるリチウム二次電池の製造方法は、正極と、負極と、非水電解液とを具備するリチウム二次電池の製造方法であって、前記負極は、原料炭素質物または炭素前駆体と、前記原料炭素質物または前記炭素前駆体に対する重量比が15%以上の微粒子を500℃～2800℃に加熱する工程を具備する方法により作製され、前記微粒子はMg、Al、Si、Ca、SnおよびPbから選ばれる少なくとも一種の元素Mからなると共に平均粒径が1nm～500nmであることを特徴とするリチウム二次電池の製造方法である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わるリチウム二次電池（例えば円筒形リチウム二次電池）を図1を参照して詳細に説明する。例えばステンレスからなる有底円筒状の容器1は、底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1内に収納されている。前記電極群3は、正極4、セパレータ5及び負極6をこの順序で積層した帯状物を前記負極6が外側に位置するように渦巻き状に巻回した構造になっている。

【0015】前記容器1内には、電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙7は、前記容器1内の前記電極群3の上方に載置されている。絶縁封口板8は、前記容器1の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口板8は前記容器1に液密に固定されている。正極端子9は、前記絶縁封口板8の中央には嵌合されている。正極リード10の一端は、前記正極4に、他端は前記正極端子9にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0016】次に、前記正極4、前記セパレータ5、前記負極6および前記電解液について詳しく説明する。

1) 正極4

正極4は、正極活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。

【0017】前記正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガン、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト化合物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物などを挙げることができる。中でも、リチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)、リチウムニッケル酸化物(LiNiO₂)、リチウムマンガン酸化物(LiMnO₂)またはLiMnO₂を用いると、高電圧が得られるために好ましい。

【0018】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPRM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)等を用いることができる。

【0019】前記正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～20重量%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0020】前記集電体としては、例えばアルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることができる。

2) セパレータ5

前記セパレータ5としては、例えば合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム等を用いることができる。

【0021】3) 負極6

前記負極6はリチウムイオンを吸蔵放出する活物質を含む。前記活物質は、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物層が表面に形成された微粒子を含む。前記微粒子はMg、Al、Si、Ca、SnおよびPbから選ばれる少なくとも一種の元素Mからなると共に平均粒径が1nm～500nmである。また、前記活物質中の前記微粒子の原子比率は15%以上である。

【0022】前記活物質は、前記炭素質物層形成微粒子のみから形成されても良いが、このような微粒子を形成していない炭素質物を含んでいても良い。この微粒子未形成の炭素質物としては、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物が用いられる。

【0023】このような負極6は、例えば、前記活物質及び結着剤を適当な溶媒に懸濁させ、この懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、プレスすることにより作製することができる。

【0024】前記微粒子の平均粒径を前記範囲に限定するのは次のような理由によるものである。前記平均粒径が500nmを越えると、前記微粒子が充放電サイクルの進行に伴って微粉化する恐れがある。前記平均粒径は

小さいほど良い。より好ましい平均粒径は25.0 nm以下であり、さらに好ましい平均粒径は20.0 nm以下である。また、前記平均粒径の下限値は1 nmにすると良い。

【0025】前記活物質中の前記微粒子の原子比率を前記範囲に限定するのは次のような理由によるものである。前記原子比率を15%未満にすると、負極の容量の向上を図ることが困難になる。しかしながら、前記原子比率が60%を越えると、元素Mの微粒子が凝集して大きくなり、充放電サイクルの進行に伴って微粉化する恐れがある。このため、前記原子比率の上限値は60%にすると良い。更に好ましい上限値は、50%である。

【0026】表面に前記炭素質物層が形成された前記微粒子は、例えば図2に示すように前記炭素質物層を構成する黒鉛結晶子の六角網面層11と前記微粒子12表面の接線1とのなす角 α の平均が $20^\circ \sim 90^\circ$ になる構造を有することが好ましい。前記なす角 α の平均を 20° 未満にすると、前記炭素質物層を構成する黒鉛結晶子の配向が前記微粒子表面に対して平行になって前記負極へのリチウムイオンの速やかな拡散を妨げる恐れがある。前記なす角 α の平均は、 $40^\circ \sim 90^\circ$ の範囲に設定することがより好ましい。

【0027】前記微粒子の表面に形成された前記炭素質物層の厚さは、前記負極中に占める前記微粒子の量が不足しないように薄い方が好ましいが、それと同時に前記微粒子がリチウムイオンの吸蔵放出に伴う膨脹収縮によって微粉化するのを抑制する補強層として前記炭素質物層が機能できるように設定する必要がある。

【0028】前記炭素質物層形成微粒子は、二次粒子を形成していることが好ましい。前記二次粒子としては、前記炭素質物層形成微粒子同士がこれら微粒子間の導通を確保できるように結合した構造のものや、微粒子非形成の炭素質物中に前記炭素質物層形成微粒子が分散された構造のものを挙げることができる。前記微粒子非形成の炭素質物中には前記炭素質物層形成微粒子が均一に分散されていることが好ましい。また、前記負極は、前記二次粒子同士の隙間にリチウムイオンを吸蔵放出できる微細構造が形成されているとなお良い。

【0029】前記活物質の真密度は、 1.7 g/cm^3 以上にすることが好ましい。前記真密度を 1.7 g/cm^3 未満にすると、前記負極の体積比容量が低下する恐れがある。

【0030】前記活物質は、例えば、原料炭素質物または炭素前駆体と、前記原料炭素質物または前記炭素前駆体に対する重量比が15%以上で、平均粒径が1 nm \sim 500 nmの微粒子（但し、前記微粒子はMg、Al、Si、Ca、SnおよびPbから選ばれた少なくとも一種の元素Mからなる）を $500^\circ\text{C} \sim 2800^\circ\text{C}$ に加熱することによって作製することができる。

【0031】前記方法において、前記微粒子の前記原料

炭素質物または前記炭素前駆体に対する重量比を15%未満にすると、前記活物質中の前記微粒子の原子比率が15%を下回る恐れがある。しかしながら、前記重量比が60%を越えると、原料混合物を加熱したときにおける炭素質物の重量減少により加熱処理後の金属微粒子含有率が60%を越える恐れがある。このため、前記重量比の上限値は60%にすると良い。より好ましい重量比は、15% \sim 50%の範囲である。

【0032】前記方法において、合成温度を前記範囲に限定するのは次のような理由によるものである。前記合成温度を 500°C 未満にすると、前記微粒子の表面に前記炭素質物の層が形成されずに元素Mを主成分とする皮膜が形成される恐れがある。また、炭素質物の炭化が不十分になり、リチウムイオンの材料中へのトラップが生じる恐れがある。一方、前記合成温度が 2800°C を越えると、前記微粒子の表面に形成された前記炭素質物層の黒鉛化度が高くなり、前記炭素質物層を構成する黒鉛結晶子の配向が前記粒子表面に平行な積層構造になる恐れがある。前記合成温度は、より好ましくは $800^\circ \sim 2500^\circ$ 、さらに好ましくは $800^\circ \sim 2300^\circ$ の範囲である。

【0033】前記原料炭素質物としては、例えば、アセチレンブラック、活性炭のような比表面積が大きい炭素を挙げることができる。また、前記原料炭素質物は、前記微粒子と均等に混ざるに十分な程微細な粒子の形態であると良い。

【0034】前記炭素前駆体としては、例えば、易黒鉛化性の炭素前駆体（例えば石油ピッチ、石炭ピッチを原料としたメソフェーズピッチ、コークスなど）、難黒鉛化性の炭素前駆体（例えば等方性ピッチ、ポリアクリルニトリル、フルフリールアルコール、フラン樹脂、フェノール系樹脂、セルロース、砂糖、ポリ塩化ビニリデンなど）、ゾル・ゲル法によって合成される炭素質物の前駆体等を挙げることができる。中でも、易黒鉛化性の炭素前駆体を用いると良い。前記易黒鉛化性の炭素前駆体は、前記負極のリチウム拡散速度を高めることができるため、1C以上の急速充放電サイクルにおける放電容量を改善することができる。

【0035】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレン-ブチレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等を用いることができる。

【0036】前記活物質および前記結着剤の配合割合は、活物質を90 \sim 98重量%、結着剤を2 \sim 10重量%の範囲にすることが好ましい。特に、前記活物質は負極を作製した状態で5 \sim 20 mg/cm^2 の範囲とすることが好ましい。

【0037】前記集電体としては、例えば銅箔、ステン

レス箔、ニッケル箔等を用いることができる。

4) 電解液

前記非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0038】前記非水溶媒としては、リチウム二次電池の溶媒として公知の非水溶媒を用いることができ、特に限定はされないが、エチレンカーボネート（EC）と前記エチレンカーボネートより低融点であり且つドナー数が1.8以下である1種以上の非水溶媒（以下第2溶媒と称す）との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることが好ましい。このような非水溶媒は、前記負極を構成する黒鉛構造の発達した炭素質物に対して安定で、電解液の還元分解または酸化分解が起き難く、さらに導電性が高いという利点がある。

【0039】エチレンカーボネートを単独含む非水電解液では、黒鉛化した炭素質物に対して還元分解されに難い性質を持つ利点があるが、融点が高く（39℃～40℃）粘度が高いため、導電率が小さく常温作動の二次電池では不向きである。エチレンカーボネートに混合する第2の溶媒は混合溶媒を前記エチレンカーボネートよりも粘度を小さくして導電性を向上させる。また、ドナー数が1.8以下の第2の溶媒（ただし、エチレンカーボネートのドナー数は1.6、4）を用いることにより前記エチレンカーボネートがリチウムイオンに選択的に溶媒和し易くなくなり、黒鉛構造の発達した炭素質物に対して前記第2の溶媒の還元反応が抑制されることが考えられる。また、前記第2の溶媒のドナー数を1.8以下にすることによって、酸化分解電位がリチウム電極に対して1V以上となり易く、高電圧なリチウム二次電池を実現できる利点も有している。

【0040】前記第2種の溶媒としては、例えば鎖状カーボンが好ましく、中でもジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、またはプロピレンカーボネート（PC）、 γ -ブチロラクトン（ γ -BL）、アセトニトリル（AN）、酢酸エチル（EA）、トルエン、キシレンまたは、酢酸メチル（MA）などが挙げられる。これらの第2の溶媒は、単独または2種以上の混合物の形態で用いることができる。特に、前記第2種の溶媒はドナー数が1.6、5以下であることがより好ましい。

【0041】前記第2溶媒の粘度は、25℃において25mPa以下であることが好ましい。前記混合溶媒中の前記エチレンカーボネートの配合量は、体積比率で10～80%であることが好ましい。この範囲を逸脱すると、導電性の低下あるいは溶媒の分解がおき、充放電効率が低下する恐れがある。より好ましい前記エチレンカーボネートの配合量は体積比率で20～75%である。非水溶媒中のエチレンカーボネートの配合量を20体積%以上に高めることによりエチレンカーボネートのリチウム

イオンへの溶媒和が容易になるため、溶媒の分解抑制効果を向上することが可能になる。

【0042】前記混合溶媒のより好ましい組成は、ECとMEC、ECとPCとMEC、ECとMECとDEC、ECとMECとDMC、ECとMECとPCとDECの混合溶媒で、MECの体積比率は30～80%とすることが好ましい。このようにMECの体積比率を30～80%、より好ましくは40～70%にすることにより、導電率を向上できる。一方、溶媒の還元分解反応を抑える観点から、炭酸ガス（CO₂）を溶解した電解液を用いると、容量とサイクル寿命の向上に効果的である。

【0043】前記混合溶媒（非水溶媒）中に存在する主な不純物としては、水分と、有機過酸化化物（例えばグリコール類、アルコール類、カルボン酸類）などが挙げられる。前記各不純物は、黒鉛化物の表面に絶縁性の被膜を形成し、電極の界面抵抗を増大させるものと考えられる。したがって、サイクル寿命や容量の低下に影響を与える恐れがある。また高温（60℃以上）貯蔵時の自己放電も増大する恐れがある。このようなことから、非水溶媒を含む電解液においては前記不純物はできるだけ低減されることが好ましい。具体的には、水分は50ppm以下、有機過酸化化物は1000ppm以下であることが好ましい。

【0044】前記非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム（LiClO₄）、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）、ホウフッ化リチウム（LiBF₄）、六フッ化砒素リチウム（LiAsF₆）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（LiCF₃SO₃）、ビストリフルオロメチルスルホンリチウム[LiN(CF₃SO₂)₂]などのリチウム塩（電解質）が挙げられる。中でもLiPF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂を用いるのが好ましい。

【0045】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.0モル/lとすることが望ましい。本発明に係るリチウム二次電池は、正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する活物質を含む負極と、非水電解液とを具備し、前記負極の活物質は炭素質物層が表面に形成された微粒子を含み、前記微粒子はMg、Al、Si、Ca、SnおよびPbから選ばれる少なくとも一種の元素Mからなると共に平均粒径が1nm～500nmで、かつ前記活物質中の前記微粒子の原子比率は15%以上である。前述した特定の平均粒径を持つ前記微粒子は、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う膨脹収縮によって微粉化するのを抑制することができる。また、前記微粒子表面に形成された前記炭素質物層は、前記微粒子を補強することができる。従って、前記炭素質物層形成微粒子を含む負極は、充放電サイクルの進行に伴う前記微粒子の微粉化を回避することができるため、二次電池の充放電サ

イクル寿命を向上することができる。

【0046】また、前記微粒子は、前記元素Mから形成されているため、単位体積当りのリチウムイオン吸蔵放出量が多い。前記負極は、このような微粒子が原子比率で15%以上含有された活物質を含むため、容量を向上することができ、二次電池の放電容量を改善することができる。

【0047】このような二次電池の負極において、前記炭素質物層形成微粒子が二次粒子を形成していると、活物質の真密度を向上することができるため、単位体積当りの容量を向上することができる。その結果、前記負極を備えた二次電池は、放電容量を飛躍的に改善することができる。

【0048】また、前記炭素質物層が表面に形成された微粒子において、前記炭素質物層をこれを構成する黒鉛結晶子の六角網面層と前記微粒子表面の接線とのなす角の平均が $20^{\circ} \sim 90^{\circ}$ である構造にすることによって、前記六角網面層の層間が前記負極の表面を向くため、前記負極は多量のリチウムイオンを速やかに吸蔵放出することができる。従って、前記負極を備えた二次電池は、急速充放電の際の放電容量を改善することができる。

【0049】本発明に係るリチウム二次電池の製造方法によれば、原料炭素質物または炭素前駆体と、前記原料炭素質物または前記炭素前駆体に対する重量比が15%以上で、平均粒径が $1\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の微粒子（前記微粒子はMg、Al、Si、Ca、SnおよびPbから選ばれる少なくとも一種の元素Mからなる）を $500^{\circ}\text{C} \sim 2800^{\circ}\text{C}$ に加熱する工程を具備する方法により負極を作製する。このような方法によると、表面に炭素質物層が形成された前記微粒子を含む活物質を備え、前記活物質中の前記微粒子の原子比率が15%以上である負極を作製することができるため、放電容量及び充放電サイクル寿命の双方が改善されたリチウム二次電池を製造することができる。

【0050】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図1を参照して詳細に説明する。

実施例1

まず、リチウムコバルト酸化物(Li_xCoO_2 ($0.8 \leq x \leq 1$))粉末91重量%をアセチレンブラック3.5重量%、グラファイト3.5重量%及びエチレンブレンジエンモノマー粉末2重量%とトルエンを加えて共に混合し、アルミニウム箔($30\text{ }\mu\text{m}$)集電体に塗布した後、プレスすることにより正極を作製した。

【0051】また、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチに、気相合成法で得られた平均粒径が 100 nm のA1微粒子を重量比でメソフェーズピッチに対して15%添加し、ライカイ機で24時間以上攪拌して均一に分散させた後、不活性ガス雰囲気下、 800°C で5時

間加熱することによりリチウムイオンを吸蔵放出する活物質を得た。

【0052】得られた活物質を透過形電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、前記活物質は、メソフェーズピッチ系炭素層が表面に形成されたA1微粒子が微粒子非形成のメソフェーズピッチ系炭素マトリックスに分散された構造の二次粒子からなることがわかった。また、前記TEMによる微粒子断面の観察から前記炭素層を構成する黒鉛結晶子の六角網面層と前記微粒子表面の接線とのなす角を求めたところ、なす角の平均は 45° であった。前記活物質は原子比率でA1を30%含有しており、真密度は、 2.0 g/cm^3 であった。

【0053】次いで、前記活物質96.7重量%をスチレンブタジエンゴム2.2重量%とカルボキシメチルセルロース1.1重量%と共に混合し、これを集電体としての銅箔に塗布し、乾燥し、プレスすることにより負極を作製した。得られた負極の充填密度は、 1.45 g/cm^3 であった。

【0054】前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータおよび前記負極をそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を作製した。

【0055】さらに、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)をエチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)の混合溶媒(混合体積比率1:1)に1モル/l溶解して非水電解液を調製した。

【0056】前記電極群及び前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

実施例2

以下に説明する活物質を用いること以外は、実施例1と同様な円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0057】前記活物質は、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチに、気相合成法で得られた平均粒径が $100\text{ }\mu\text{m}$ のA1微粒子を重量比でメソフェーズピッチに対して10%添加し、ライカイ機で24時間以上攪拌して均一に分散させた後、不活性ガス雰囲気下、 800°C で5時間加熱することにより作製された。

【0058】得られた活物質を透過形電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、前記活物質は、メソフェーズピッチ系炭素層が表面に形成されたA1微粒子が微粒子非形成のメソフェーズピッチ系炭素マトリックスに分散された構造の二次粒子からなることがわかった。また、前記TEMによる微粒子断面の観察から前記炭素層を構成する黒鉛結晶子の六角網面層と前記微粒子表面の接線とのなす角を求めたところ、なす角の平均は 45° であった。前記活物質は原子比率でA1を15%含有しており、真密度は、 1.95 g/cm^3 であった。

【0059】実施例3

以下に説明する活物質を用いること以外は、実施例1と

同様な円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0060】前記活物質は、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチに、気相合成法で得られた平均粒径が100nmのAl微粒子を重量比でメソフェーズピッチに対して15%添加し、ライカイ機で24時間以上攪拌して均一に分散させた後、不活性ガス雰囲気下、150℃で1時間加熱することにより作製された。

【0061】得られた活物質を透過形電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、前記活物質は、メソフェーズピッチ系炭素層が表面に形成されたAl微粒子が微粒子非形成のメソフェーズピッチ系炭素マトリックスに分散された構造の二次粒子からなることがわかった。また、前記TEMによる微粒子断面の観察から前記炭素層を構成する黒鉛結晶子の六角網面層と前記微粒子表面の接線のなす角を求めたところ、なす角の平均は30°であった。前記活物質は原子比率でAlを30%含有しており、真密度は、2.20g/cm³であった。

【0062】実施例4

以下に説明する活物質を用いること以外は、実施例1と同様な円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0063】前記活物質は、カーボンブラックに気相合成法で得られた平均粒径が150nmのMg微粒子を重量比でカーボンブラックに対して25%添加し、ライカイ機で24時間混合して均一に分散させた後、不活性ガス雰囲気下、900℃で1時間加熱することにより作製された。

【0064】得られた活物質を透過形電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、前記活物質は、カーボンブラック層が表面に形成されたMg微粒子が微粒子非形成のカーボンブラックマトリックスに分散された構造の二次粒子からなることがわかった。また、前記TEMによる微粒子断面の観察から前記カーボンブラック層を構成する黒鉛結晶子の六角網面層と前記微粒子表面の接線のなす角を求めたところ、なす角の平均は45°であった。前記活物質は原子比率でMgを50%含有しており、真密度は、1.9g/cm³であった。

【0065】実施例5

以下に説明する活物質を用いること以外は、実施例1と同様な円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0066】前記活物質は、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチに気相合成法で得られた平均粒径が200nmのSn微粒子を重量比でメソフェーズピッチに対して30%添加し、ライカイ機で24時間以上混合して均一に分散させた後、不活性ガス雰囲気下、2000℃で1時間加熱することにより作製された。

【0067】得られた活物質を透過形電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、前記活物質は、メソフェーズピッチ系炭素層が表面に形成されたSn微粒子が微粒子非形成のメソフェーズピッチ系炭素マトリックスに分散された構造の二次粒子からなることがわかった。ま

た、前記TEMによる微粒子断面の観察から前記炭素層を構成する黒鉛結晶子の六角網面層と前記微粒子表面の接線のなす角を求めたところ、なす角の平均は10°であった。前記活物質は原子比率でSnを50%含有しており、真密度は、4.0g/cm³であった。

【0068】実施例6

以下に説明する活物質を用いること以外は、実施例1と同様な円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0069】前記活物質は、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチに気相合成法で得られた平均粒径が250nmのCa微粒子を重量比でメソフェーズピッチに対して30%添加し、ライカイ機で24時間以上混合して均一に分散させた後、不活性ガス雰囲気下、1000℃で1時間加熱することにより作製された。

【0070】得られた活物質を透過形電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、前記活物質は、メソフェーズピッチ系炭素層が表面に形成されたCa微粒子が微粒子非形成のメソフェーズピッチ系炭素マトリックスに分散された構造の二次粒子からなることがわかった。また、前記TEMによる微粒子断面の観察から前記炭素層を構成する黒鉛結晶子の六角網面層と前記微粒子表面の接線のなす角を求めたところ、なす角の平均は10°であった。前記活物質は原子比率でCaを50%含有しており、真密度は、1.8g/cm³であった。

【0071】実施例7

以下に説明する活物質を用いること以外は、実施例1と同様な円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0072】前記活物質は、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチに気相合成法で得られた平均粒径が200nmのPb微粒子を重量比でメソフェーズピッチに対して30%添加し、ライカイ機で24時間以上混合して均一に分散させた後、不活性ガス雰囲気下、1500℃で1時間加熱することにより作製された。

【0073】得られた活物質を透過形電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、前記活物質は、メソフェーズピッチ系炭素層が表面に形成されたPb微粒子が微粒子非形成のメソフェーズピッチ系炭素マトリックスに分散された構造の二次粒子からなることがわかった。また、前記TEMによる微粒子断面の観察から前記炭素層を構成する黒鉛結晶子の六角網面層と前記微粒子表面の接線のなす角を求めたところ、なす角の平均は10°であった。前記活物質は原子比率でPbを40%含有しており、真密度は、5.7g/cm³であった。

【0074】実施例8

以下に説明する活物質を用いること以外は、実施例1と同様な円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0075】前記活物質は、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチに気相合成法で得られた平均粒径が200nmのSi微粒子を重量比でメソフェーズピッチに対して35%添加し、ライカイ機で24時間以上混合し

て均一に分散させた後、不活性ガス雰囲気下、2000℃で1時間加熱することにより作製された。

【0076】得られた活物質を透過形電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、前記活物質は、メソフェーズピッチ系炭素層が表面に形成されたSi微粒子が微粒子非形成のメソフェーズピッチ系炭素マトリックスに分散された構造の二次粒子からなることがわかった。また、前記TEMによる微粒子断面の観察から前記炭素層を構成する黒鉛結晶子の六角網面層と前記微粒子表面の接線のなす角を求めたところ、なす角の平均は10°であった。前記活物質は原子比率でSiを50%含有しており、真密度は、 2.2 g/cm^3 であった。

【0077】比較例1

以下に説明する活物質を用いること以外は、実施例1と同様な円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0078】前記活物質は、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチに、気相合成法で得られた平均粒径が100nmのAl微粒子を重量比でメソフェーズピッチに対して15%添加し、ライカイ機で24時間以上攪拌して均一に分散させた後、不活性ガス雰囲気下、800℃で5時間加熱することにより作製された。

【0079】得られた活物質を透過形電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、前記活物質は、メソフェーズピッチ系炭素層が表面に形成されたAl微粒子が微粒子非形成のメソフェーズピッチ系炭素マトリックスに分散された構造の二次粒子からなることがわかった。また、前記TEMによる微粒子断面の観察から前記炭素層を構成する黒鉛結晶子の六角網面層と前記微粒子表面の接線のなす角を求めたところ、なす角の平均は45°であった。前記活物質は原子比率でAlを30%含有しており、真密度は、 2.0 g/cm^3 であった。

【0080】比較例2

以下に説明する活物質を用いること以外は、実施例1と同様な円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0081】前記活物質は、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチに、気相合成法で得られた平均粒径が100nmのAl微粒子を重量比でメソフェーズピッチに対して5%添加し、ライカイ機で24時間以上攪拌して均一に分散させた後、不活性ガス雰囲気下、800℃で5時間加熱することにより作製された。

【0082】得られた活物質を透過形電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、前記活物質は、メソフェーズピッチ系炭素層が表面に形成されたAl微粒子が微粒子非形成のメソフェーズピッチ系炭素マトリックスに分散された構造の二次粒子からなることがわかった。また、前記TEMによる微粒子断面の観察から前記炭素層を構成する黒鉛結晶子の六角網面層と前記微粒子表面の接線のなす角を求めたところ、なす角の平均は45°であった。前記活物質は原子比率でAlを10%含有しており、真密度は、 1.9 g/cm^3 であった。

【0083】比較例3

石油ピッチから得られたメソフェーズピッチを不活性ガス雰囲気下、800℃で5時間加熱することにより得られた真密度が 1.7 g/cm^3 の炭素質物を活物質として用いること以外は、実施例1と同様な円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0084】比較例4

以下に説明する活物質を用いること以外は、実施例1と同様な円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0085】前記活物質は、石油ピッチから得られたメソフェーズピッチに、気相合成法で得られた平均粒径が100nmのAl微粒子を重量比でメソフェーズピッチに対して15%添加し、ライカイ機で24時間以上攪拌して均一に分散させた後、不活性ガス雰囲気下、450℃で5時間加熱することにより作製された。

【0086】得られた活物質を透過形電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、前記活物質は、メソフェーズピッチ系炭素層が表面に形成されたAl微粒子が微粒子非形成のメソフェーズピッチ系炭素マトリックスに分散された構造の二次粒子からなることがわかった。また、前記TEMによる微粒子断面の観察から前記炭素層を構成する黒鉛結晶子は、前記微粒子表面に対して配向を持たなかった。前記活物質は原子比率でAlを25%含有しており、真密度は、 1.6 g/cm^3 であった。

【0087】比較例5

リチウムアルミニウム（Li-Al）からなるリチウム合金から形成された負極を用いること以外は、実施例1と同様な円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0088】比較例6

石油ピッチから得られたメソフェーズピッチを焼成して得られる炭素質物に、気相合成法で得られた平均粒径が100nmのAl微粒子を重量比で炭素質物に対して30%添加し、ライカイ機で24時間以上攪拌して均一に分散させることにより得られる活物質を負極に用いること以外は、実施例1と同様な円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0089】比較例7

平均粒径が2nmのSi微粒子を原子比率で10%含有した気相成長炭素体を活物質として用いること以外は、実施例1と同様な円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0090】得られた実施例1～8及び比較例1～7の二次電池について、充電電流1.5Aで4.2Vまで2時間充電した後、2.7Vまで1.5Aで放電する充放電サイクル試験を施し、1サイクル目の放電容量と、300サイクル目における容量維持率（1サイクル目の放電容量に対する）を求め、その結果を下記表1に示す。

【0091】

【表1】

	元 素 M	平均粒径 (nm)	焼成温度 (°C)	含有原子比 (%)	配向角度 (°)	放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例1	Al	100	800	30	45	1900	82
実施例2	Al	100	800	15	45	1800	81
実施例3	Al	100	1500	30	30	1800	78
実施例4	Mg	150	900	50	45	1850	81
実施例5	Sn	200	2000	50	40	1800	79
実施例6	Ca	250	1000	50	40	1800	83
実施例7	Pb	200	1500	40	40	1800	82
実施例8	Si	200	2000	50	40	1900	80
比較例1	Al	100 × 10 ³	800	30	45	1900	65
比較例2	Al	100	800	10	45	1750	83
比較例3	—	—	800	—	—	1300	75
比較例4	Al	100	450	25	—	0	0
比較例5	Al	—	—	—	—	2000	10
比較例6	Al	100	—	30	—	1900	65
比較例7	Si	2	—	10	—	1500	75

【0092】表1から明らかなように、平均粒径が1nm～500nmの元素M微粒子の表面に炭素質物層が形成されたものを含む活物質を有し、前記活物質中の前記微粒子の原子比率は15%以上である負極を備えた実施例1～8の二次電池は、放電容量が高く、かつ300サイクル時の容量維持率が高いことがわかる。

【0093】これに対し、前記微粒子の平均粒径が500nmを越える比較例1の二次電池は、放電容量が高いものの、容量維持率が低いことがわかる。前記活物質中の前記微粒子の原子比率が15%未満である比較例2及び前記微粒子を含まない比較例3の二次電池は、放電容量が著しく低いことがわかる。また、比較例4の二次電池は、放電容量がとれなかったことがわかる。これは、合成温度が500℃よりも低かったために炭素前駆体が完全に炭化せず、それにより活物質の導電率が著しく低下したためである。一方、リチウム合金からなる負極を備えた比較例5の二次電池は、放電容量は高いものの、容量維持率が著しく低いことがわかる。炭素質物粉末と金属微粒子を混合したものを活物質として含む負極を備えた比較例6の二次電池は、放電容量は高いものの、容量維持率が著しく低いことがわかる。これは、前記金属微粒子が前記炭素質物によって構造的に保持されてい

いたためである。また、平均粒径が2nmのSi微粒子を原子比率で10%含有した気相成長炭素体を含む負極を備えた比較例7の二次電池は、放電容量が著しく低いことがわかる。

【0094】なお、前記実施例では円筒形リチウム二次電池に適用した例を説明したが、角形リチウム二次電池にも同様に適用できる。また、前記電池の容器内に収納される電極群は渦巻形に限らず、正極、セパレータおよび負極をこの順序で複数積層した形態にしてもよい。

【0095】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば高容量で、かつサイクル寿命に優れたリチウム二次電池及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

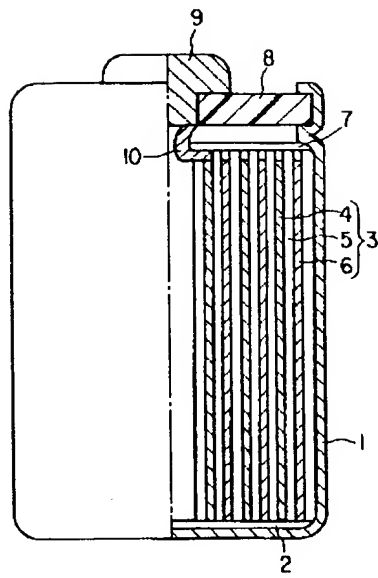
【図1】本発明に係わる円筒形リチウム二次電池を示す部分断面図。

【図2】図1の二次電池の負極に含まれる表面に炭素質物層が形成された微粒子の断面を示す模式図。

【符号の説明】

1…容器、3…電極群、4…正極、6…負極、8…封口板。

【図1】



【図2】

